

**DERWENT-ACC-NO:** 1993-002798

**DERWENT-WEEK:** 199301

*COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD*

**TITLE:** Epichlorohydrin prepn. - comprises purificn. of allyl chloride to lower the 1,5-hexadiene content and reacting with alkyl hydroperoxide in presence of a catalyst

**PATENT-ASSIGNEE:** MITSUI TOATSU CHEM INC[MITK]

**PRIORITY-DATA:** 1991JP-0094391 (April 24, 1991)

**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP <u>04327582</u>	A November 17, 1992	N/A	004	C07D 303/08

**APPLICATION-DATA:**

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 04327582A	N/A	1991JP-0094391	April 24, 1991

**INT-CL (IPC):** B01J021/06, B01J027/135 , B01J031/02 , C07B061/00 , C07D303/08

**ABSTRACTED-PUB-NO:** JP 04327582A

**BASIC-ABSTRACT:**

Prepn. of epichlorohydrin (I) comprises, (1) purificn. of allyl chloride (II) to lower 1,5-hexadiene (III) content below 0.1 wt.%, and, (2) reaction of (II) with alkyl hydroperoxide (IV) in presence of catalyst (V).

Pref. crude (II), contg. 0.3-0.5 wt.% of (II) and 0.3-0.5 wt.% of 1-chloropropane, is distilled to lower (III) content below 0.05%. (IV) (e.g. cumene, hydroperoxide, ethylbenzene hydroperoxide, tert-butyl hydroperoxide, cyclohexyl hydroperoxide) is reacted with 1.1-50 (pref. 2-20) mol-fold purified (II) in presence of (V) (e.g. titanium alcoholate), 0.1-1 mol-fold to (IV) at 0-150 deg.C (pref. 20-120 deg.C).

ADVANTAGE - Usually, (II) contains 0.3-0.5 wt.% of (III), (III) is converted to 1,2-epoxy-5-hexene in oxidn. This can not be sep'd. from (I) by distn. High purity (I) is prep'd. more economically than prior arts by addn. of process (1) to prior arts.

In an example, catalyst  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ /silica, 17g) and magnesium oxide (17g) were packed in to a reactor, and the reactor was heated at 90 deg.C. Purified (II)/44% cumene hydroperoxide soln. = 20/8 (W/W) was fed to the reactor continuously, the prod. was distilled to obtain (I) free from 1,2-epoxy-5-hexene.

**CHOSEN-DRAWING:** Dwg.0/0

**TITLE-TERMS:** EPICHLOROHYDRIN PREPARATION COMPRISE PURIFICATION ALLYL CHLORIDE LOWER HEXADIENE CONTENT REACT ALKYL HYDROPEROXIDE PRESENCE CATALYST

**DERWENT-CLASS:** E13

**CPI-CODES:** E07-A03B; N03-B;

**CHEMICAL-CODES:** Chemical Indexing M3 \*01\* Fragmentation Code F012 F100 H6 H602 H681 M280 M311 M321 M342 M353 M391 M413 M510 M521 M530 M540 M720 M903 M904 M910 N163 N213 N305 N309 N342 N411 N441 N511 N512 N513 Ring Index 00012 Specific Compounds 00798P

Chemical Indexing M3 \*02\* Fragmentation Code A422 A960 C710 M411 M730 M903 Q421

**UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS:** ; 0245S ; 0389S ; 0474S ; 0798P ; 0810S ; 1401U

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers:** C1993-001141

**PAT-NO:** JP404327582A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 04327582 A  
**TITLE:** PRODUCTION OF EPICHLOROHYDRIN

**PUBN-DATE:** November 17, 1992

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
FUKADA, ISAO	
KOGA, EIJI	
NAKANISHI, TAKEHISA	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
MITSUI TOATSU CHEM INC	N/A

**APPL-NO:** JP03094391

**APPL-DATE:** April 24, 1991

**INT-CL (IPC):** C07D303/08 , B01J021/06 , B01J027/135 , B01J031/02 , C07B061/00

**US-CL-CURRENT:** 549/529

**ABSTRACT:**

**PURPOSE:** To easily obtain a compound in high purity exclusively with distillation operation by decreasing the concentration of hexadiene in allyl chloride below a specific level and reacting with an alkyl hydroperoxide in the presence of a catalyst.

**CONSTITUTION:** The objective compound can be produced by decreasing the concentration of 1,5-hexadiene in allyl chloride to  $\leq 0.1\text{wt.}\%$  and reacting the allyl chloride with an alkyl hydroperoxide (e.g. cumene hydroperoxide) in the presence of a catalyst (e.g. molybdenum acetoacetate).

**COPYRIGHT:** (C)1992,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-327582

(43) 公開日 平成4年(1992)11月17日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 303/08		7822-4C		
B 0 1 J 21/06		X 8017-4G		
27/135				
31/02	1 0 1			
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平3-94391

(22) 出願日 平成3年(1991)4月24日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 深田 功

大阪府高石市高砂1丁目6番地三井東圧化学株式会社内

(72) 発明者 古賀 英治

大阪府高石市高砂1丁目6番地三井東圧化学株式会社内

(72) 発明者 中西 武久

大阪府高石市高砂1丁目6番地三井東圧化学株式会社内

(54) 【発明の名称】 エピクロロヒドリンの製造方法

(57) 【要約】

【構成】 アリルクロライドとアルキルハイドロパーオキシドから触媒の存在下エピクロロヒドリンを製造する方法において、アリルクロライドに含まれる1,5-ヘキサジエンの濃度を低減せしめた後、反応に用いる。

【効果】 精製工程において、濃度が高くなったエピクロロヒドリンから、微量の不純物を除去するために新たな反応等を行なう必要がなくなり、容易に高純度のエピクロロヒドリンを蒸留操作だけで得ることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アリルクロライドとアルキルハイドロパーオキシドから触媒の存在下エピクロロヒドリンを製造する方法において、アリルクロライドに含まれる1,5-ヘキサジエンの濃度を0.1重量%以下に低減せしめた後、反応に用いることを特徴とするエピクロロヒドリンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、エピクロロヒドリンの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】アリルクロライドとアルキルハイドロパーオキシドを、モリブデン、タングステン、チタン、タンタル、ニオブ、バナジウム、ジルコニウムあるいはホウ素の化合物の触媒存在下に反応させてエピクロロヒドリンを合成する方法としては、均一系触媒を用いる方法として特公昭48-19609、特公昭45-17649が知られており、また不均一系触媒を用いる方法として西独特許2334315号、米国特許4021454号、ジャーナル・オブ・キャタリシス (Journal of Catalysis) 31 438(1973)、特開昭52-7908、特公昭54-40526、本発明者らが開示した特開昭64-257701などが知られている。

【0003】これらの方法で得られた反応混合物からエピクロロヒドリンを回収する代表的な操作としては、まず過剰のアリルクロライドを蒸留により留去し、次いで残液中のエピクロロヒドリンを回収したのち、さらに用いたアルキルハイドロパーオキシドの還元生成物であるアルコールおよび重質物から、用いたアルキルハイドロパーオキシドの還元生成物であるアルコールおよびエピクロロヒドリンを分離回収する。留去したアリルクロライドは反応器に再供給され、また用いたアルキルハイドロパーオキシドの還元生成物であるアルコールは、そのまま回収するか、あるいは脱水縮合反応によってオレフィンに変化させた後水素添加反応および酸化反応を経てアルキルハイドロパーオキシドに転換し、アリルクロライドとの反応に再利用される。

【0004】エピクロロヒドリンの分離回収は、通常、蒸留操作を用いるが、商業上のエピクロロヒドリンは高い純度の製品が要求されており、不純物の除去は必須のものとなっている。特にオレフィン系化合物の混入はエピクロロヒドリンの製品価値を著しく低減する。ところが、ある種のオレフィン系化合物はエピクロロヒドリンと物理的特性が似ているため、通常の蒸留操作では除去することができない。エピクロロヒドリンからオレフィン系化合物を選択的に除去する方法としては、特公昭63-46752にオレフィン系化合物をパラジウム触媒の存在下水素添加処理を行う方法が開示されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この方

法では高価な触媒を必要としたり、また、オレフィン系化合物の水素化合物が生成するため、あるいはエピクロロヒドリン中の微量のオレフィン系化合物について水素添加反応を行うためにエピクロロヒドリンがアルコール類に変化するなどして新たな副生物が生成するため、これらを除去するためにさらに蒸留設備が必要となったりする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題を解決するため鋭意検討した結果、本発明を完成するに至ったものである。すなわち、本発明のエピクロロヒドリンの製造方法は、アリルクロライドとアルキルハイドロパーオキシドから触媒の存在下エピクロロヒドリンを製造する方法において、アリルクロライドに含まれる1,5-ヘキサジエンの濃度を0.1重量%以下に低減せしめた後、反応に用いることを特徴とするものである。

【0007】本発明において、アリルクロライドとアルキルハイドロパーオキシドを触媒の存在下反応させるにあたり、予めアリルクロライドに含まれる1,5-ヘキサジエンの濃度を0.1重量%以下に低下せしめておくことで、通常の蒸留操作で高純度のエピクロロヒドリンを製造することができる。

【0008】本発明で言うアリルクロライドは、プロピレンの熱塩素化やオキシクロリネーションで生成するものであり、主な不純物として通常0.3~0.5重量%の1,5-ヘキサジエンおよび0.3~0.5重量%の1-クロロプロパンを含んでいる。このうち1-クロロプロパンは、アルキルハイドロパーオキシドとの反応で他の物質への変化はほとんどなく、またエピクロロヒドリンとの分離も容易である。しかし、1,5-ヘキサジエンはアルキルハイドロパーオキシドとの反応でエポキシ化され、エピクロロヒドリンと分離が著しく困難な1,2-エポキシ-5-ヘキセンに容易に変化する。

【0009】本発明において、1,5-ヘキサジエンはアリルクロライドから反応に使用される前に、蒸留操作によって用意に分離される。蒸留装置および操作方法是特に限定されるものではなく、1,5-ヘキサジエンを分離することができる理論段数を有する蒸留塔および操作条件があれば回分式でも連続式でも行うことができる。しかしながら、減圧蒸留における圧力を低くし過ぎると、アリルクロライドや軽質の凝縮冷却に必要なエネルギーが大量に必要となり、経済的ではない。蒸留精製したアリルクロライド中の1,5-ヘキサジエンは、実質的に存在しないことが最も望ましいが、1000ppm以下、更に好ましくは500ppm以下である。

【0010】一方、アルキルハイドロパーオキシドは、クメンハイドロパーオキシド、エチルベンゼンハイドロパーオキシド、ターシャリーブチルハイドロパーオキシドまたはシクロヘキシルハイドロパーオキシドであり、必要に応じて溶媒で希釈して使用しても良い。希釈のた

めの溶媒としては、クメン、エチルベンゼンのようなアルキルヒドロパーオキシドを製造する際の未反応原料として含まれるもの、ジメチルフェニルカルビノール、フェニルカルビノールあるいはターシャリーブチルアルコール等のアルキルヒドロパーオキシドから生成されるもの、およびクロロベンゼン等の塩素系有機化合物が使用される。

【0011】本発明において、アリルクロライドとアルキルヒドロパーオキシドのモル比は、アリルクロライドが過剰に存在する方が好ましく、通常アルキルヒドロパーオキシド 1モルに対して 1.1~50モル、更に好ましくは 2~20モルである。1モルより少ないと十分なエピクロヒドリンの収率が得られず、50モルより多いと原料のリサイクルに大量のエネルギーを消費し経済的でない。

【0012】本発明に於ける触媒は、モリブデン、タングステン、チタン、 tantalum、ニオブ、バナジウム、ジルコニウムあるいはホウ素の、アセチルアセトナート、アルコラート、ナフトナート、塩化物、酸化物あるいはカルボニル化合物であり、原料溶液中に溶解する化合物でも不溶性の化合物でも良く、また、これらをシリカゲル、アルミナあるいはジルコニアなどの固体の支持体に固定した形で使用することができ、さらに、これらの\*

\*触媒はその2以上を併用しても良い。さらに、これらの触媒に加えて、反応液中にn-ブチルアミン、トリエチルアミン、酸化マグネシウムなどの塩基性物質を存在させてもよい。触媒の使用量は特に限定されないが、使用するアルキルヒドロパーオキシドに対して触媒中の金属が0.01~2モル%、更に好ましくは0.1~1モル%である。0.01モルより少ないと十分なエピクロヒドリンの収率が得られず、2モルより多いと経済的でない。反応は回分反応でも流通式の連続反応でも行うことができる。反応温度は0~150℃、更に好ましくは20~120℃である。0℃よりも低いと反応が遅く、120℃より高いとアルキルヒドロパーオキシドの分解が優先的となる。

【0013】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0014】実施例1

(アリルクロライドの精製) 理論段数10段のヘリバック充填塔式回分蒸留装置を用いて、常圧、46℃、還流比10の条件でアリルクロライドを蒸留し、表1に示す組成のアリルクロライドを得た。

【0015】

【表1】

成 分	精 製 前	精 製 後
1,5-ヘキサジエン	0.400 重量%	0.005 重量%
1-クロロプロパン	0.442 "	0.440 "
アリルクロライド	99.108 "	99.508 "
その他	0.050 "	0.046 "

(触媒の調製) 攪拌機付きフラスコに窒素ガスシール下、無水エタノール 120ml、四塩化チタン2.38g を加えて30分攪拌した。次いでシリカゲル60g を加え60分攪拌した後、常圧下エタノールを留去し、100℃で減圧下1時間乾燥後、200℃で空気気流中2時間焼成した。このチタンをシリカゲルに固定したものを、攪拌機付きオートクレープに1,1,1-3,3,3-ヘキサメチルジシラザン7.4g と共に窒素シール下仕込み、200℃、4時間加熱し、触媒を得た。

【0016】次ぎに、加熱用ジャケットを有する内径20mm、長さ300mmの耐圧ガラス反応管に上記触媒17g と酸化マグネシウム17g を混合しながら充填し、実施例1で得られた精製後のアリルクロライドと44重量%のクメンヒドロパーオキシドのクメン溶液を、毎時20対8の重量比で反応管の下部より連続的に流通させた。この時充填層の温度は90℃を保持するように、加熱用のジャケット温度を調節した。64時間後に得られた反応混合物をガスクロマトグラフで分析したところ、表2に示す組成で

あった。

【0017】

【表2】

成 分	濃 度
エピクロヒドリン	6.22 重量%
ジメチルフェニルカルビノール	12.01 "
クメンヒドロパーオキシド	0.78 "
クメン	14.41 "
1,2-エポキシ-5-ヘキセン	10ppm以下
アリルクロライド他	66.60 重量%

この反応混合物からアリルクロライドを留去した後、残液を温度60℃、圧力100Torr、還流比10の条件下で精密分留しエピクロヒドリンを回収した。この回収物をガスクロマトグラフで分析したところ、1,2-エポキシ-5-

ヘキセンは検出されなかった。

【0018】実施例2

実施例1の精製後のアリルクロライドに1,5-ヘキサジエンを加えて、表3の組成からなるアリルクロライドを調製した。

【0019】

【表3】

成 分	濃 度
1,5-ヘキサジエン	0.085 重量%
1-クロロプロパン	0.440 "
アリルクロライド	98.479 "
その他	0.046 "

このアリルクロライドを用いて、実施例2と同様の触媒および反応装置を用いて反応を行い、エピクロロヒドリンを蒸留回収したところ、1,2-エポキシ-5-ヘキセンが0.07重量%存在した。

【0020】比較例1

実施例1の精製前のアリルクロライドを用いて、実施例2と同様の触媒および反応装置を用いて反応を行い、40時間後に得られた反応混合物をガスクロマトグラフで分析したところ、表4に示す組成であった。

【0021】

【表4】

成 分	濃 度
エピクロロヒドリン	8.25 重量%
ジメチルフェニルカルビノール	12.18 "
クメンハイドロパーオキシド	0.79 "
クメン	14.48 "
1,2-エポキシ-5-ヘキセン	0.09 "
アリルクロライド他	86.27 "

10

この反応混合物からアリルクロライドを留去した後、残液を温度60℃、圧力100Torr、還流比10の条件下で精密分留しエピクロロヒドリンを回収した。この回収物をガスクロマトグラフで分析したところ、1,2-エポキシ-5-ヘキセンが1.14重量%存在した。

【0022】

20

【発明の効果】本発明の方法により、精製工程において濃度が高くなったエピクロロヒドリンから、微量の不純物を除去するために新たな反応等を行う必要がなくなり、容易に高純度のエピクロロヒドリンを蒸留操作だけで得ることができ、産業上極めて価値がある。